



0 373 384
A1

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Ⓢ Int. Cl.⁵: **A61K 6/083, C08F 20/28, C08F 14/18**

② Anmeldetag: 20.11.89

71 Anmelder: Th. Goldschmidt AG
Goldschmidtstrasse 100 Postfach 101461
D-4300 Essen 1(DE)

**Anmelder: GDF GESELLSCHAFT FÜR
DENTALE FORSCHUNG UND INNOVATIONEN
GMBH
Dieselstrasse 6
D-6365 Rosbach(DE)**

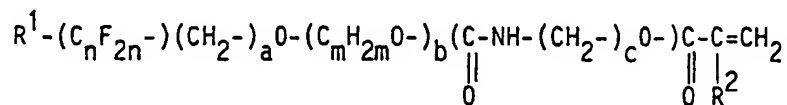
④³ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.06.90 Patentblatt 90/25

Ⓔ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

(72) Erfinder: Fock, Jürgen, Dr.
Mörsenbroicher Weg 114
D-4000 Düsseldorf 30(DE)
Erfinder: Hahn, Günter, Dr.
Eigene Scholle 35
D-4330 Mülheim/Ruhr(DE)
Erfinder: Wagenknecht, Günther
Bahnhofstrasse 7a
D-6363 Echzell(DE)

54) **Perfluoralkylgruppen aufweisende (Meth-)acrylsäureester, deren Herstellung und Ihre Verwendung in der Dentaltechnik.**

⑤7 Makromonomere Fluoralkylgruppen aufweisende (Meth-)acrylsäureester der allgemeinen Formel



wobei R¹ gleich oder verschieden und ein Wasserstoff- oder Fluorrest ist,

R² gleich oder verschieden und ein Wasserstoff- oder Methylrest ist,

a einen Wert von 0, 1, 2, 3 oder 4,

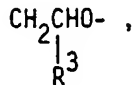
c einen Wert von 2, 3 oder 4.

b einen durchschnittlichen Wert von 2 bis 30.

n einen durchschnittlichen Wert von 4 bis 12 und

m einen durchschnittlichen Wert von 3 bis 14 hat.

Die Verbindungen können im Dentalbereich, vorzugsweise als Unterfütterungsmaterial für Zahnprothesen, verwendet werden. Die Ester weisen reduzierte Löslichkeit und erhöhte mechanische Festigkeit nach Aushärtung auf und haften an bereits ausgehärtetem Polymethylmethacrylat.



5 , wobei R^3 ein Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, oder $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O-}$ haben, wenn für die Herstellung des fluorierten Alkanolpolyethers Tetrahydrofuran verwendet wird.

Beispiele von geeigneten Oxyalkylengruppen sind der Oxypropylen-, Oxybutylen-, Oxyoctylen-, Oxydecylen- und Oxydodecylenrest. Die erfindungsgemäßen Verbindungen können innerhalb des individuellen Moleküls gleiche oder verschiedene Oxyalkylengruppen aufweisen, so daß der Index m in dem einen Fall als absoluter, in dem anderen Fall als durchschnittlicher Zahlenwert zu verstehen ist. Liegen im gleichen Molekül verschiedene Oxyalkylengruppen nebeneinander - statistisch oder blockweise angeordnet - vor, soll das Molekül frei von Oxyethylengruppen sein. Weist das Molekül nur gleiche Oxyalkylengruppen auf, ist also der Wert m als absolut zu verstehen, folgt aus der Untergrenze von $m = 3$, daß Oxyethylengruppen ausgeschlossen sind.

Verbindungen, die Perfluoralkylgruppen enthalten, sind in der Regel in üblichen Lösungsmitteln schwer löslich oder unlöslich und deshalb schwierig zu handhaben.

Durch die Anwesenheit von Oxyalkylengruppen mit länger-kettigen Resten R^3 können die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Verbindungen, insbesondere nach der Polymerisation, wie Hydrophobie und elastisch/plastisches Verhalten, sowie ihre Löslichkeit beeinflusst und dem Anwendungszweck angepaßt werden.

Die Anzahl der Oxyalkylengruppen ergibt sich aus dem Wert von b und beträgt im Mittel 2 bis 30. Bevorzugt ist ein b -Wert von 5 bis 20.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Verbindungen sind solche, bei denen im durchschnittlichen Molekül mindestens 50 Mol-% der Oxyalkylen-Einheiten Oxypropylen- und/oder Oxybutylen-Einheiten sind und der durchschnittliche Wert von m bei den übrigen Oxyalkylen-Einheiten 5 bis 14 beträgt. Es hat sich gezeigt, daß diese Verbindungen für den vorgesehenen Verwendungszweck besonders geeignet sind.

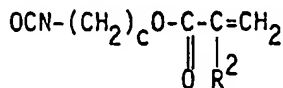
Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen mit dem Kennzeichen, daß im durchschnittlichen Molekül mindestens 90 Mol-% der Oxyalkylen-Einheiten Oxypropylen- und/oder Oxybutylen-Einheiten sind und der durchschnittliche Wert von m bei den übrigen Oxyalkylen-Einheiten 5 bis 14 beträgt.

Verbindungen, bei denen die Oxyalkylen-Einheiten ausschließlich aus Oxypropylen- und/oder Oxybutylen-Einheiten bestehen, verbinden hervorragende Eigenschaften mit niedrigem Kosteneinsatz.

Die Synthese von alkoxylierten Perfluoralkanolen erfolgt zweckmäßig durch kationische Polyaddition unter Verwendung von Lewis-Säuren, wie z.B. Bortrifluorid, Bortrifluorid-Etherat und Zinntetrachlorid.

Ein weiterer Gegenstand vorliegender Erfindung besteht in dem Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man einen Polyoxyalkylenmonoether der allgemeinen Formel

40 $\text{R}^1-(\text{C}_n\text{F}_{2n-1})(\text{CH}_2)_a\text{O}-(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_b\text{H}$
mit einem Isocyanat der allgemeinen Formel



45

in an sich bekannter Weise bei Temperaturen eines Bereiches von 20 bis 100°C, gegebenenfalls in Gegenwart eines gegenüber Isocyanatgruppen inerten Lösungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines an sich bekannten Katalysators für die Reaktion der Isocyanatgruppe mit der Hydroxylgruppe umgesetzt.

Die Indices haben die bereits angegebene Bedeutung.

Im allgemeinen läuft die Reaktion bereits bei niedrigen Temperaturen, wie z.B. Raumtemperatur, ab. Mäßiges Erwärmen bis auf etwa 100°C beschleunigt den Ablauf der Reaktion. Auf ein Lösungsmittel kann in den meisten Fällen verzichtet werden. Will man aus verfahrenstechnischen Gründen jedoch nicht auf ein Lösungsmittel verzichten, eignen sich solche Lösungsmittel, die gegenüber Isocyanatgruppen inert sind, wie z.B. Toluol oder Xylol. Empfehlenswert ist die Verwendung eines Katalysators für die Reaktion des Isocyanates mit dem Alkohol. Derartige Katalysatoren sind dem Fachmann geläufig und der Literatur zu

entnehmen. Besonders bevorzugt sind Zinnkatalysatoren, wie Dibutylzinndilaurat und Zinnocctoat.

Zur Vermeidung einer vorzeitigen Polymerisation ist den Reaktionsansätzen eine hinreichende Menge eines geeigneten Polymerisationsinhibitors zuzusetzen. Geeignete Polymerisationsinhibitoren sind Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether oder t-Butylcatechol.

5 Die erhaltenen Verbindungen zeichnen sich durch einerseits ihren makromolekularen Charakter und andererseits ihre ungesättigte Endgruppe aus, die wiederum zur Polymerisation befähigt ist; in der Fachwelt nennt man deshalb diese Verbindungen auch Makromonomere.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung besteht in der Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als härtbare Monomere im Dentalbereich. Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden hierfür mit in 10 der Dentaltechnik üblichen Zusatzstoffen compoundingiert. Solche Zusatzstoffe können Füllmittel, wie insbesondere hydrophobisierte - Glaskeramik, feinteilige Kieselsäure oder Pigmente oder Modifizierungsmittel sein. Die Modifizierungsmittel dienen dazu, bestimmte anwendungstechnisch wichtige Eigenschaften, wie Elastizität, Reißfestigkeit, Alterungsbeständigkeit, Verträglichkeit, zu optimieren.

Weitere geeignete Modifizierungsmittel sind Divinylbenzol, Ethylenglykoldimethacrylat, Butandiol-dimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat und Pentaerythrit-tetramethacrylat. 15

Den Zubereitungen werden ferner Katalysatoren für die strahlungsinduzierte Polymerisation, wie Benzil-dimethylketal, 2,3-Bornandion, Dimethylaminobenzolsulfonsäure-bis-allylamid, Benzophenon, Diethoxyacetophenon, in Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-% zugesetzt. Die Härtung der Zubereitung erfolgt mit Hilfe in der Dentaltechnik üblicher Lampen, deren Strahlung eine Wellenlänge von 200 bis 550 nm hat.

20 Die Härtung kann auch mit peroxidischen Katalysatoren oder Initiatoren bei erhöhten Temperaturen durchgeführt werden. Hierzu werden Peroxide, wie Dibenzoylperoxid, eingesetzt. Bei niedrigen Temperaturen ist eine Vernetzung mit Hilfe von Redox-Initiatoren möglich. Beispiel eines solchen Redox-Initiators ist das System Dibenzoylperoxid/N,N-Dihydroxyethyl-p-toluidin.

Die Compoundingierung mit diversen Additiven und die Aushärtung der erfindungsgemäßen (Meth- 25)acrylsäureester zu anwendungstechnisch optimalen Dentalprodukten geschieht in an sich bekannter Weise und kann bei spielsweise den oben zitierten Publikationen, insbesondere den EP-A2-0 201 031 und 0 201 778, entnommen werden.

Beispiel

a) Herstellung eines α -Hydroxy- ω -perfluoralkylalkanolpolyethers (nicht erfindungsgemäß)

35 170 g (ca. 0,37 Mol) Perfluorooctylethanol und 9,2 g Zinntetrachlorid werden in einem Druckreaktor unter Reinstickstoff auf 60° C aufgeheizt und dazu über 3 h 163 g (ca. 2,8 Mol) Propylenoxid gegeben. Nach einer Nachreaktion mit der Dauer von 0,5 h wird abgekühlt. Die an einer Probe des Produktes ermittelte Epoxidzahl von 0,01 zeigt an, daß die Reaktion weitgehend beendet ist. Das Produkt wird mit 25 vol.-%igem 40 Ammoniak neutralisiert, das Wasser bei 80° C und 10 Torr abdestilliert und schließlich in Gegenwart eines Filterhilfsmittels filtriert.

Die naßanalytisch ermittelte Hydroxylzahl beträgt 63, was bei einer angenommenen Funktionalität von 1 einem Molekulargewicht von ca. 890 entspricht.

b) Herstellung eines α -Methacryloyl- ω -perfluoralkanolpolyetherurethans (erfindungsgemäß)

445 g (ca. 0,5 Mol) des α -Hydroxy- ω -perfluoralkanolpolyethers aus a) werden mit 0,3 g 2,6-Di-tert.-Butylkresol versetzt und auf 45 bis 50° C erwärmt. Unter stetigem Rühren werden nun 77,5 g (ca. 0,5 Mol) 50 Isocyanatoethylmethacrylat, dem ein Tropfen Dibutylzinndilaurat zugesetzt wurde, zugetropft. Die Reaktionstemperatur sollte 60° C nicht überschreiten. Der Reaktionsverlauf wird im IR-Spektrometer bis zum restlosen Verschwinden der NCO-Absorptionsbande verfolgt, die dafür erforderliche Zeit beträgt etwa 12 h, kann aber durch Hinzufügen von Zinn(II)octoat verkürzt werden. Die Ausbeute beträgt annähernd 100 %. Das osmometrisch ermittelte Molekulargewicht beträgt 1040 und entspricht damit dem theoretisch ermittel- 55 ten Molekulargewicht.

c) Herstellung eines weichbleibenden Unterfütterungsmaterials für Dentalprothesen

60 Gew.-Teile der erfindungsgemäßen Verbindung aus b) werden mit 30 Gew.-Teilen 2,2,3,3-Tetrafluoropropylmethacrylat und 10 Gew.-Teilen 2,2,3,3,4,4-Hexafluor-1,5-pentandiol-dimethacrylat gemischt. Der Mischung werden 1,5 Gew.-% Di-Benzoylperoxid zugesetzt.

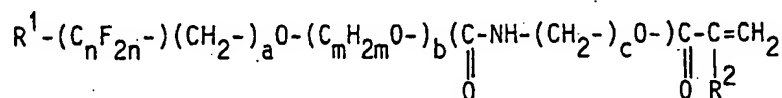
- Zu dieser Lösung werden durch intensives Mischen unter Vakuum im Labor-Planetenmischer 35 Gew.-
 5 Teile hydrophobe Kieselsäure zugegeben. Es entsteht eine klar-transparente Paste, die sowohl im Preßals auch im Injektions-Verfahren als weiches Unterfütterungsmaterial für Dentalprothesen verwendet werden kann. Die Aushärtung erfolgt bei 70 bis 90° C im Wasserbad innerhalb von 1 bis 3 h.

Tabelle

Beispiel	Wasseraufnahme mg/cm ²	Shore A Härte 37° C
c)	0,80 ± 0,20	30 - 35
Handelsprodukt auf Silikonbasis	1,70 ± 0,80	30 - 35
Handelsprodukt auf Basis weichgemachter Methacrylate	6,90 ± 1,20	47 - 50

Ansprüche

1. Makromonomere Fluoralkylgruppen aufweisende (Meth-)acrylsäureester der allgemeinen Formel



wobei R¹ gleich oder verschieden und ein Wasserstoff- oder Fluorrest ist,

R² gleich oder verschieden und ein Wasserstoff- oder Methylrest ist,

a einen Wert von 0, 1, 2, 3 oder 4,

- 35 c einen Wert von 2, 3 oder 4,

b einen durchschnittlichen Wert von 2 bis 30,

n einen durchschnittlichen Wert von 4 bis 12 und

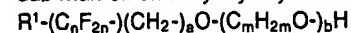
m einen durchschnittlichen Wert von 3 bis 14 hat.

2. (Meth-)acrylsäureester nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im durchschnittlichen Molekül
 40 mindestens 50 Mol-% der Oxyalkylen-Einheiten Oxypropylen- und/oder Oxybutylen-Einheiten sind und der durchschnittliche Wert von m bei den übrigen Oxyalkylen-Einheiten 5 bis 14 beträgt.

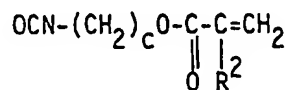
3. (Meth-)acrylsäureester nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß im durchschnittlichen Molekül
 mindestens 90 Mol-% der Oxyalkylen-Einheiten Oxypropylen- und/oder Oxybutylen-Einheiten sind und der
 durchschnittliche Wert von m bei den übrigen Oxyalkylen-Einheiten 5 bis 14 beträgt.

- 45 4. (Meth-)acrylsäureester nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxyalkylen-Einheiten ausschließlich aus Oxypropylen- und/oder Oxybutylen-Einheiten bestehen.

5. Verfahren zur Herstellung von (Meth-)acrylsäureestern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Polyoxyalkylenmonoether der allgemeinen Formel



- 50 mit einem Isocyanat der allgemeinen Formel



wobei die Indices die bereits angegebene Bedeutung haben, in, an sich bekannter Weise bei Temperaturen

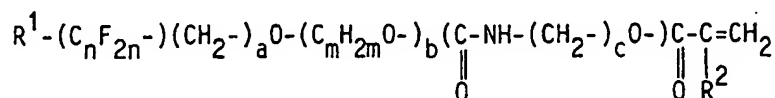
eines Bereiches von 20 bis 100 °C, gegebenenfalls in Gegenwart eines gegenüber Isocyanatgruppen inerten Lösungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines an sich bekannten Katalysators für die Reaktion der Isocyanatgruppe mit der Hydroxylgruppe umgesetzt.

6. Verwendung von (Meth-)acrylsäureestern nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als härtbare Monomere im Dentalbereich.

7. Verwendung von (Meth-)acrylsäureestern nach Anspruch 6 als Unterfütterungsmaterial für Zahnprothesen.

Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat: ES

1. Verfahren zur Herstellung von makromonomeren Fluoralkylgruppen aufweisenden (Meth-)acrylsäureestern der allgemeinen Formel



wobei R¹ gleich oder verschieden und ein Wasserstoff- oder Fluorrest ist,

R² gleich oder verschieden und ein Wasserstoff- oder Methylrest ist,

a einen Wert von 0, 1, 2, 3 oder 4,

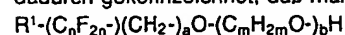
c einen Wert von 2, 3 oder 4,

b einen durchschnittlichen Wert von 2 bis 30,

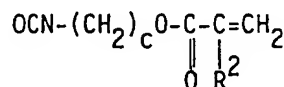
n einen durchschnittlichen Wert von 4 bis 12 und

m einen durchschnittlichen Wert von 3 bis 14 hat,

dadurch gekennzeichnet, daß man einen Polyoxyalkylenmonoether der allgemeinen Formel



mit einem Isocyanat der allgemeinen Formel



wobei die Indices die bereits angegebene Bedeutung haben, in an sich bekannter Weise bei Temperaturen eines Bereiches von 20 bis 100 °C, gegebenenfalls in Gegenwart eines gegenüber Isocyanatgruppen inerten Lösungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines an sich bekannten Katalysators für die Reaktion der Isocyanatgruppe mit der Hydroxylgruppe umgesetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyoxyalkylenmonoether verwendet, bei denen mindestens 50 Mol-% der Oxyalkylen-Einheiten Oxypropylen- und/oder Oxybutylen-Einheiten sind und der durchschnittliche Wert von m bei den übrigen Oxyalkylen-Einheiten 5 bis 14 beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyoxyalkylenmonoether verwendet, bei denen mindestens 90 Mol-% der Oxyalkylen-Einheiten Oxypropylen- und/oder Oxybutylen-Einheiten sind und der durchschnittliche Wert von m bei den übrigen Oxyalkylen-Einheiten 5 bis 14 beträgt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyoxyalkylenmonoether verwendet, bei denen die Oxyalkylen-Einheiten ausschließlich aus Oxypropylen- und/oder Oxybutylen-Einheiten bestehen.

5. Verwendung von (Meth-)acrylsäureestern nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als härtbare Monomere im Dentalbereich.

6. Verwendung von (Meth-)acrylsäureestern nach Anspruch 5 als Unterfütterungsmaterial für Zahnprothesen.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 89121422.3
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.) X5
A	<u>US - A - 4 508 916</u> (NEWELL et al.) * Ansprüche 1,2,5; Beispiele; Spalte 5, Zeilen 8-12 *	1,5	C 07 C 271/16 C 07 C 271/18 C 08 F 14/18 A 61 K 6/083
A	<u>US - A - 4 612 356</u> (FALK) * Ansprüche 1,2; Spalte 2, Zeilen 25-40 *	1,5	
A	<u>US - A - 4 616 073</u> (ANTONUCCI) * Anspruch 1 *	1,6	
A	<u>US - A - 4 644 043</u> (OHMORI et al.) * Anspruch 1; Zusammen- fassung *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.) X5
			C 07 C 271/00 C 08 F 2/00 C 08 F 14/00 C 08 F 214/00 C 08 F 20/00 A 61 K 6/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
WIEN		06-02-1990	PUSTERER
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument *	
A : technologischer Hintergrund		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
O : nichtschriftliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			